



УДК:543.43: 546.3:54.412.2

Хилола УСМАНОВА,

д-р. хим. наук, доц., Университет Общественной безопасности Республики Узбекистан,

E-mail: ximik_usmanova@mail.ru

Зулайхо СМАНОВА,

д-р хим. наук, проф., Национальный университет Узбекистана.

E-mail: smanova.chem@mail.ru

Азим ЯНГИБАЕВ,

Ph.D старший преподаватель Национального университета Узбекистана

E-mail: a.yangibaev@mail.ru

Шохжапон ЯНГИБАЕВ,

студент, Национального университета Узбекистана

E-mail: a.yangibaev@mail.ru

На основе рецензии доцента НУУз Рузметова У.У

SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION ECOPOLTANTS IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

Abstract

The possibility was studied and the optimal conditions for the immobilization of the studied reagents on polymeric carriers were found. The positive effect of immobilization on chemical-analytical properties is shown. The optimal conditions for the complex formation of hydroxyazo compounds with toxic metals have been established. New organic reagent-carrier systems for solid-phase luminescent determination of toxic metals in environmental objects are proposed.

Key words: immobilization, toxic metals, oxyazo compounds, sorption-luminescent determination, environmental objects.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Аннотация

Изучены возможность и найдены оптимальные условия иммобилизации исследуемых реагентов на полимерные носители. Показан положительный эффект иммобилизации на химико-аналитические свойства. Установлены оптимальные условия комплексообразования оксиазосоединений с токсичными металлами. Предложены новые системы органический реагент-носитель для твердофазного люминесцентного определения токсичных металлов в объектах окружающей среды.

Ключевые слова: иммобилизация, токсичные металлы, оксиазосоединения, сорбционно-люминесцентное определение, объекты окружающей среды.

ATROF-MUHIT OB'YEKTLARIDAN EKOTOKSIKANTLARNI SORBSION-SPEKTROSKOPIK ANIQLASH

Annotatsiya

O'rganilayotgan reagentlarni polimer tashuvchilarda immobillash imkoniyati o'rganildi va optimal sharoitlar topildi. Imobillashni reagentlarning kimyoviy-analitik xususiyatlarga ijobiy ta'siri ko'rsatildi. Toksik metallar bilan oksiazobirikmalarini kompleks hosil qilishning optimal sharoitlari aniqlandi. Atrof-muhit ob'ektlaridan toksik metallarni qattiq fazali lyuminiscent aniqlash uchun yangi organik reagent-tashuvchi tizimlari taklif etildi.

Kalit so'zlar: immobillash, metallarning zahariligi, azooksibirikmalar, sorbsion-spektrofotometrik aniqlash, atrof muhit ob'ektlari

Введение. Анализ состояния окружающей природной среды и наличие основных проблем в области использования и охраны природных ресурсов отражены в выступлениях Президента Республики Узбекистан Ш.М.Мирзиёева, официальных документах, многочисленных публикациях ученых и специалистов. Среди главных проблем, особое место принадлежит проблеме обеспечения экологической безопасности страны. Обеспечение экологической безопасности становится важнейшим компонентом национальной безопасности, оказывая все большее влияние на благополучие и здоровье населения, а также на экономическое развитие всех отраслей народного хозяйства.

Среди многих последствий деятельности человеческого общества особое значение имеет процесс прогрессирующего накопления тяжелых и токсичных металлов в окружающей среде, вовлечение их в биогеохимический кругооборот [1-4]. Сегодня медики устанавливают прямую связь между ростом числа людей, болеющих аллергией, бронхиальной астмой, раком и ухудшением экологической обстановки. Анализ литературы позволяет выделить два наиболее значимых природных источника тяжелых и токсичных металлов в биосфере и шесть антропогенных [5-6].

Целью данной работы стало установление влияния иммобилизации на химико-аналитические свойства оксиазосоединений и разработка на их основе сорбционно-люминесцентных методов определения бериллия, цинка и свинца в природных и сточных водах, почвах, растениях и др.

Для выполнения поставленной цели нами были изучены реагенты различных классов. При выборе реагентов руководствовались синтетической и экономической доступностью, а также известными преимуществами определенных

классов органических реагентов и их использования в аналитической химии. В качестве органических реагентов хорошо зарекомендовали себя оксиазосоединения [7-10].

Экспериментальная часть. Растворы, реагенты, сорбенты. Стандартные растворы бериллия и цинка с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением соответствующей навески металлов (квалификации «х.ч.» в разбавленной (1:1) хлористоводородной кислоте «ос.ч.». Серию буферных растворов готовили из 1 М растворов CH_3COOH , HCl , NaOH , NH_3 , CH_3COONa . Рабочие растворы готовили соответствующим разбавлением бидистиллятом исходного стандартного раствора [11]. 1×10^{-3} молярные растворы эриохром красного В готовили растворением точных навесок препаратов в воде. Использовали свежеперегранные и очищенные по [13] растворители и бидистиллят, деионизированную воду, предварительно проверенные на отсутствие свечения.

Аппаратура. Электронные спектры снимали на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре UV-Vis SPECORD M-40, оснащенный приставкой диффузного отражения. Спектры возбуждения и люминесценции регистрировали на спектрографе ИСП-51 со стеклянной оптикой и УФ спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse. pH-растворов контролировали на потенциометре И-130. ИК спектры регистрировали на спектрометре «Avatarsystem 360 FT-IR» фирмы «Nikolet Justrument Corporation» (США), а также на приборе «SPECORDUR-10».

Методика получения комплексных соединений ионов металлов с иммобилизованными органическими реагентами: в пробирки с иммобилизованным органическим реагентом приливают буферную смесь с pH близким к pH комплексообразования в растворе, 100 мкг металла, 2,0 мл органического растворителя, затем перемешивают в течение 5-15 минут, центрифугируют и наблюдают люминесценцию.

Методика определения оптимальной «нагрузки» носителей: к 0,4 г носителя добавляли выбранное количество буфера с соответствующим pH и органического реагента, доводили общий объем водой до 5 мл, перемешивали в течение 5-15 минут и центрифугировали со скоростью 3000 об/мин. После чего отбирали аликвотную часть раствора «над осадком» (1,0-2,0 мл), добавляли 4,0 мл буферной смеси с соответствующим pH. Оптическую плотность измеряли при максимуме поглощения растворов, в кювете с $L=1\text{ см}$. Концентрацию определяли по градуировочному графику и пересчитывали на один грамм носителя.

Результаты и их обсуждение. Исследовано комплексообразование бериллия с кальконкарбоновой кислотой и эриохром красным В, свинца с эриохром красным В и эриохром сине-черным R, цинка с эриохром красным В и эриохром сине-черным В. Комплексообразование изучалось методом ИК- и люминесцентной спектроскопии, спектрофотометрическим и другими методами, а также кванто-химическими расчетами. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений исследуемых органических реагентов с ионами металлов показало, что наблюдается изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно реагента, а также возрастание интенсивности свечения, что свидетельствует о том, что образование комплексных соединений сопровождается существенной перестройкой основного флуорогена.

Изучение излучательной способности исследуемых реагентов в растворе показало, что все комплексы интенсивно флуоресцируют и могут быть применены в качестве аналитических форм для люминесцентного определения соответствующих элементов.

Для суждения о механизме комплексообразования исследуемых ионов металлов с органическими реагентами были проведены кванто-химические расчеты, использованы результаты ИК-спектроскопического и спектрально-люминесцентного исследований, изучен химизм аналитических реакций, установлены схемы образования люминесцирующих комплексных соединений. Исследования показали, что соотношение вступающих компонентов в комплексах ионов металлов с реагентами составляет в растворе 1:1, 1:2, а с иммобилизованными реагентами 1:1.

Для улучшения химико-аналитических свойств методами люминесцентной, ИК-спектроскопии, а также спектрофотометрическим методом изучена иммобилизации кальконкарбоновой кислоты, эриохром красного В, эриохром сине-черного R, эриохром сине-черного В на сорбентах различного типа.

Оптимизацию условий иммобилизации проводили определением максимального аналитического сигнала при варьировании кислотности, концентрации реагента в растворе, времени контакта реагент-носитель. Для выбора оптимальной концентрации реагентов при иммобилизации определяли «нагрузку» носителя [14]. «Нагрузку» носителя определяли по остаточной концентрации реагентов над осадком спектрофотометрическим методом. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Оптимальные условия иммобилизации исследуемых реагентов

$m_n=0,4\text{ гр}$

Реагент	носитель	pH среды	Объем буферной смеси, мл	«Нагрузка» носителя мкг/гр	Время контакта мин.
Калькон-карбоновая кислота	Amberlit XAD-2	1,0-3,0	3,0	190,72	10
Эриохром красный В	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5
Эриохром сине-черный R	Sephadex G-25	3,0-4,0	3,00	226,38	5
Эриохром сине-черный В	Molselect 72 G-50	3,5-5,5	3,00	589,5	5

Таким образом, процессы иммобилизации и возбуждения молекул реагентов вносят значительный вклад в изменение их протолитических свойств, что существенным образом определяет кислотность образования люминесцирующих комплексов металлов с иммобилизованными реагентами.

В ИК-спектрах нативных реагентов и в ИК-спектрах иммобилизованных реагентов обнаружены частоты колебаний соответствующих групп: OH , $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$. Следует отметить, что в области валентных колебаний SO_3H , OH групп иммобилизованных реагентов проявляется отличие от подобной характеристики реагентов в растворе. Полоса SO_3H группы смещается на $39-45\text{ см}^{-1}$. В иммобилизованном состоянии полоса, относящаяся к валентным колебаниям OH -группы становится шире и смещается на $100-120\text{ см}^{-1}$.

Результаты ИК-, люминесцентной спектроскопии, а также кванто-химических расчетов позволили предложить возможный механизм иммобилизации оксиазореагентов на полидекстрановые носители за счет водородных связей между гидроксильными группами носителя и сульфогруппами реагента.

Изменение кислотно-основных свойств иммобилизованных реагентов в возбужденном состоянии, изменение жесткости молекул, пространственных факторов обуславливает особенность хелатообразования реагентов в возбужденном иммобилизованном состоянии.

Комплексообразование изучалось ИК-спектроскопическим, спектрально-люминесцентным и другими методами. В результате этих исследований были установлены основные спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики образования люминесцирующих комплексов в иммобилизованном состоянии (рисунк1).

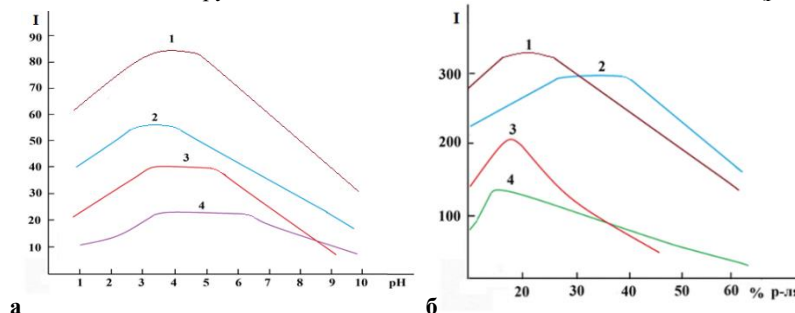


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов от различных факторов: а) от рН среды; б) от количества растворителя

1 – Pb-R_{2(ИММ)}; 2 – Pb-R_{5(ИММ)}; 3 – Zn-R_{2(ИММ)}; 4 – Zn-R_{6(ИММ)}

В результате анализа спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений иммобилизованных оксиазосоединений с ионами бериллия, свинца, цинка отмечено возрастание интенсивности люминесценции комплексов, а также изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно иммобилизованных реагентов, что дает основание заключить, что комплексообразование сопровождается значительной перестройкой функционально-аналитического ядра молекулы флуорофора за счет закрепления реагента на твердом носителе, что приводит к увеличению жесткости молекулы реагента и изменениям в электронной структуре молекулы реагента.

Изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений, установление оптимальных условий реакций комплексообразования исследуемых металлов с реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии, позволяет провести сравнение основных аналитических параметров образования люминесцирующих комплексов в растворе и с применением иммобилизованных органических люминофоров. Результаты приведены в таблице 5.

Сравнение оптимального значения кислотности исследуемых металлов с иммобилизованными реагентами относительно растворов показывает смещение оптимального рН в кислую область для комплексов иммобилизованных реагентов на 1-3 единицы рН. Это связано с усилением протонодонорных свойств комплексообразователей в условиях иммобилизации. Важно отметить, что доля органической фазы в результате иммобилизации реагентов уменьшилась в 2-4 раза. Время развития флуоресценции сократилось для всех комплексов в 2-10 раз, т.е. увеличилась экспрессность разработанных методик (см. таблицу 5).

На основе изученных реакций комплексообразования разработаны методы количественного определения исследуемых металлов реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии. Определены метрологические параметры определения исследуемых металлов. Методом математической статистики оценена правильность проводимых определений.

Результаты проведенных исследований позволили провести сопоставление метрологических параметров определения исследуемых металлов. Показано, что чувствительность определения исследуемых металлов с применением иммобилизованных реагентов снижена: для бериллия в 10-13 раз; для свинца в 8-10 раз, для цинка в 16-41 раз; по сравнению с определением бериллия, свинца, цинка предлагаемыми реагентами в растворе.

Показано положительное влияние иммобилизации на избирательность реакций оксиазосоединений с ионами исследуемых металлов. Особо следует подчеркнуть возможность определения исследуемых металлов в присутствии 500-1000 кратных количеств тушителей люминесценции, значительное улучшение селективности определения по отношению к сопутствующим элементам.

Предлагаемые сорбционно-люминесцентные методы с использованием иммобилизованных реагентов отличаются от аналогичных люминесцентных более низким пределом обнаружения, а также более высокой избирательностью по отношению к сопутствующим элементам в исследуемых образцах.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования подтвердили значительное улучшение химико-аналитических параметров реагентов ряда оксиазосоединений и их реакций с ионами бериллия, свинца и цинка, используя метод иммобилизации органических реагентов на носителях, позволили установить закономерности улучшения и особенности кислотно-основных свойств реагентов и их комплексов.

ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шачнева Е.Ю. Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду // Научный потенциал регионов на службу модернизации. -2012. -№ 2 (3). -С. 127-134.
2. Филов В.А. Химические загрязнители окружающей среды, токсикология и вопросы информации // Рос. хим. журнал. -2004. -Т. 48. -№ 2. -С. 4-8.
3. Онищенко Г.Г. О санитарно-эпидемиологическом состоянии окружающей среды // Гигиена и санитария. -2013. -№ 2. -С. 4-10.

4. Леванчук А.В. Загрязнение объектов окружающей среды продуктами эксплуатационного износа автомобильно-дорожного комплекса // Гигиена и санитария. -2014. -№ 6. -С. 17-20.
5. Теплая Г.А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // Астраханский вестник экологического образования. -2013. -№ 1 (23). -С.182-192.
6. Черняева Т.К. Актуальные проблемы влияния отходов производства и потребления на объекты окружающей среды и состояние здоровья населения (обзор) // Гигиена и санитария. -2013. -№ 3. -С. 32-35.
7. Синдирева А.В., Майданюк Г. Экологическая оценка действия свинца в системе «почва-растение-животное» и разработка научно обоснованных приемов его детоксикации // Вестник КРАСГАУ. -2018. -6 (141). -С. 244-249.
8. Agnieszka Zuber, Malcolm Purdey, Erik Schartner, Caroline Forbes Benjaminvan der Hoek and etc. Detection of gold nanoparticles with different sizes using absorption and fluorescence based method // Sensors and Actuators B: Chemical. – May 2016. – Vol. 227. – P.117-127.
9. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопическое определение циркония реагентом арсеназо III на волокнистом ионообменнике ПАНВ-КУ-2 // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т.67. – №6. – С. 573-576.
10. Зельцер Л.Е., Верецагина Н.В., Ташходжаев А.Т., Быченко А.В., Имобилизованные органические люминесцентные реагенты и возможности применения их для определения некоторых элементов // Докл. АН РУз. -1991. -№ 9. -С. 33-35.
11. Коростылев П. П. Лабораторная техника химического анализа. – М.: Химия, 1981. – 312 .с.
12. Вайсберг М, Проскауэр Э, Ридберг Дж, Тупс З. Органические растворители. -М.: Иностран.литер. -1958. -С. 120-145.